

JC972 U.S. PRO
09/775315
02/01/01



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2000년 제 6854 호
Application Number

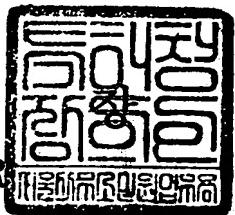
출원 년 월 일 : 2000년 02월 14일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)

2000 년 12 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.02.14
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【대리인】	
【성명】	이상현
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-065837-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정현숙
【성명의 영문표기】	JUNG, Hyun Sook
【주민등록번호】	740130-2056123
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김근배
【성명의 영문표기】	KIM, Geun Bae
【주민등록번호】	610414-1093716
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【심사청구】	청구

1020000006854

2000/12/

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정
에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
김원호 (인) 대리인
이상현 (인)

【수수료】

【기본출원료】 12 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 5 항 269,000 원

【합계】 298,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 제조 방법은 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 리튬 니켈 산화물에 대한 리튬 망간 계 산화물의 중량 비율이 1 미만이 되도록 혼합하는 공정, 상기 혼합물에 결착제를 첨가하는 공정, 얻어진 생성물을 저온 열처리하는 공정으로 구성된다.

상기 제조 방법은 충방전 특성, 열적 안정성이 우수하고, 용량이 높으며 저렴한 양극 활물질을 제조할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

저온열처리, 망간, 니켈, 양극활물질, 리튬이차전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법{METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 2는 비교예에 따라 제조된 양극 활물질의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <3> [산업상 이용 분야]
- <4> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 충방전 특성 및 안정성이 향상된 양극 활물질을 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.
- <5> [종래 기술]
- <6> 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동이 가능한 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 산화, 환원

반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

- <7> 이러한 리튬 이차 전지의 음극(anode) 활물질로서 리튬 금속이 사용되기도 하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우에는 전지의 충방전 과정 중 리튬 금속의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되어 전지 단락 및 전지 폭발의 위험성이 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 구조 및 전기적 성질을 유지하면서 가역적으로 리튬이온을 받아들이거나 공급할 수 있으며, 리튬 이온의 삽입 및 탈리시 반쪽 셀 포텐셜이 리튬 금속과 유사한 탄소계 물질이 음극 활물질로서 널리 사용되고 있다.
- <8> 리튬 이차 전지의 양극(cathode) 활물질로는 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능한 금속의 칼코겐화(chalcogenide) 화합물이 일반적으로 사용되며, 대표적으로는 LiCoO_2 등의 코발트계, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 망간계, LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등의 니켈계 등의 복합 금속 산화물이 실용화되어 있다.
- <9> 상기 양극 활물질 중 LiCoO_2 등의 코발트계 양극 활물질은 실온에서 $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$ 정도의 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이다. 그러나 상기 코발트계 양극 활물질은 Co 원소의 희소성으로 인해 비싼 단점이 있다. 또한, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 활물질은 값이 비교적 싸며, 환경 오염도 적고, 평탄한 충방전 특성 및 열적 안정성이 우수하다는 장점이 있으나, 용량이 작은 단점이 있다. 또한, LiNiO_2 는 상기한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내나, Ni계 산화물 자체 구조의 불안정성으로 인해 충방전 특성 및 열적 안정성면에서 문제점이 나타나고 있다.

<10> 최근에는, 전극 특성이 우수하나, 비싼 Co계 양극 활물질을 대체하기 위해 Co 함량을 줄인 $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 등의 리튬 복합 금속 산화물이 연구되고 있다. 그러나 Co의 함량이 적어질수록 전지의 충방전 특성 및 열안정성이 나빠지는 단점이 있다(미국 특허 제 4,770,960 호).

<11> 또한, 비싼 Co를 대체하고자 가격면에서 저렴한 Ni계와 Mn계 산화물을 물리적으로 단순히 혼합하여 Co계 양극 활물질 특성을 갖는 리튬 이온 이차 전지를 구성하였다(미국 특허 제 5,429,890 호) 그러나 상이 다른 금속 산화물 분말끼리의 단순 혼합은 슬러리 제조시 균일성이 떨어져 전지 제조 후 성능 편차가 심하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 충방전 특성 및 열적 안정성이 우수하고, 용량도 높은 양극 활물질을 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명의 다른 목적은 경제적인 양극 활물질을 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<14> 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 리튬 니켈 산화물에 대한 리튬 망간계 산화물의 중량 비율이 1 미만이 되도록 혼합하는 공정; 상기 혼합물에 결착제를 첨가하는 공정; 얻어진 생성물을 저온 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

<15> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<16> 리튬 이차 전지에서 양극 활물질로 사용되는 니켈계 산화물은 용량 특성이 우수하고, 저렴하나, 구조의 불안정성으로 인해 충방전 특성 및 열적 안정성이 나쁜 단점이 있고, 망간계 산화물은 충방전 특성 및 열적 안정성이 우수하나, 용량이 적은 단점이 있다. 본 발명은 이러한 니켈계 산화물과 망간계 산화물의 장점만을 최대로 이용하여, 충방전 특성, 열적 안정성이 우수하고, 용량이 크며, 저렴한 양극 활물질을 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

<17> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은 먼저, 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 혼합한다. 이때, 리튬 니켈계 산화물을 리튬 망간계 산화물보다 과량으로 사용한다: 즉, 리튬-니켈계 산화물에 대한 리튬-망간계 산화물의 중량비가 1 미만이 되도록 혼합한다. 리튬 니켈계 산화물이 리튬 망간계 산화물과 동량 또는 더 적은 양으로 사용하면, 용량이 저하되는 문제점이 있다. 더욱 바람직하게는, 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물의 혼합 비율을 90 내지 60 : 10 내지 40 중량%로 한다.

<18> 상기 리튬 니켈계 산화물로는 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (M은 전이금속, $0 < x < 1.3$, $0 \leq z \leq 0.5$, $y + z < 1$)을 사용할 수 있고, 상기 망간계 산화물로는 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1.3$)를 사용할 수 있다.

<19> 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물 혼합물에 결착제를 첨가한다. 결착제의 첨가량은 상기 혼합물 중량의 0.5 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 0.8 중량%로 한다. 결착제로는 일반적으로 리튬 이차 전지용 양극 제조시 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용할 수 있다. 결착제는 상기 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물이 균일하게 혼합되도록 하는 역할을 한다. 또한, 결착제는 일반적으로 활물질 조성물을 제조할 때 사용되는 물질로

서, 활물질 특성을 저하시키지 않는다.

<20> 이어서, 얻어진 혼합물을 저온 열처리를 실시한다. 열처리는 200 내지 500°C에서 실시하는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 200°C 미만인 경우는 결착제가 녹지 않는 문제점이 있고, 500°C를 초과하는 경우에는 활물질간의 화학 결합이 일어나 원하지 않는 화합물이 형성될 수 있다. 저온 열처리 공정을 실시함에 따라, 단순히, 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 혼합한 것에 비하여, 더욱 균일한 혼합물을 형성할 수 있다. 이와 같이, 균일한 혼합물이 형성되면, 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물의 각각의 단점보다는 각각의 장점이 나타나는 활물질을 형성할 수 있다.

···· ·<21>···· 상술한 공정으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물이 균일하게 혼합되어 있으며, 열처리 공정에서 휘발되지 않고 남은 결착제가 일부 잔존할 수 있다.

<22> 이와 같이 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 양극을 제조하는 방법은 이 분야에 이미 널리 알려져 있으며, 그 대표적인 방법을 예로 들어 설명하면, 먼저 제조된 양극 활물질을 폴리비닐피롤리돈 등의 결착제 및 아세틸렌블랙, 카본 블랙 등의 도전제와 함께 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조한다. 상기 슬러리 조성물을 Al 포일 등의 전류 집전체에, 집전체 두께를 포함하여 60~70 μm 가 되도록 도포한 후, 건조하여 양극을 제조한다.

<23> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<24> (실시예 1)

<25> $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 분말과 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 분말을 90 : 10 중량%의 혼합 비율로 유발에서 잘 섞은 후, 소량인 0.01g의 결착제(폴리비닐리덴 플루오라이드, 1.30d ℓ /g)를 넣었다. 상기 혼합물을 300°C에서 열처리를 하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

<26> 제조된 양극 활물질/도전제(아세틸렌 블랙, 62.5m³/g)/결착제(폴리비닐리덴 플루오라이드, 1.30d ℓ /g)=94/3/3의 무게 비율로 측량한 후 N-메틸-2-피롤리돈 유기 용매에 녹여 양극 제조용 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 Al 포일 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후(60 μm , 포일 두께 포함) 135°C 오븐에서 3시간 이상 건조한 후 프레싱하여 양극을 제작하였다. 이어서, 글로브 박스(glove-box) 내에서 리튬 금속을 대극으로 사용하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<27> (실시예 2)

<28> $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 분말과 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 분말을 80 : 20 중량%의 혼합 비율로 유발에서 잘 섞은 후, 소량인 0.01g의 결착제(폴리비닐리덴 플루오라이드, 1.30d ℓ /g)를 넣었다. 상기 혼합물을 300°C에서 열처리를 하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

<29> 제조된 양극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<30> (실시예 3)

<31> $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 분말과 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 분말을 70 : 30 중량%의 혼합 비율로 유발에서 잘 섞은 후, 소량인 0.01g의 결착제(폴리비닐리덴 플루오라이드, 1.30d ℓ /g)를 넣었

다. 상기 혼합물을 300°C에서 열처리를 하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

<32> 제조된 양극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<33> (비교예 1)

<34> $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 분말과 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 분말을 90 : 10 중량%의 혼합 비율로 유발에서 잘 섞어 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용하였다.

<35> 제조된 양극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<36> (비교예 2)

<37> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 분말과 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 분말을 80 : 20 중량%의 혼합 비율로 유발에서 잘 섞어 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용하였다.

<38> 제조된 양극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<39> (비교예 3)

<40> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 분말과 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 분말을 70 : 30 중량%의 혼합 비율로 유발에서 잘 섞어 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용하였다.

<41> 제조된 양극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전자를 제조하였다.

<42> 상기 실시예 1-3 및 비교예 1-3의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지의 충방전 평가

를 실시하여 전기적 특성(특히 수명 특성)을 평가하였다. 충방전 평가는 4.3V~3.0V 사이에서 $0.1C \leftrightarrow 0.1C$ (1회), $0.2C \leftrightarrow 0.2C$ (3회), $0.5C \leftrightarrow 0.5C$ (10회), $1C \leftrightarrow 1C$ (100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 전지의 충방전 특성을 평가하였다. 측정된 실시예 2-3 및 비교예 2-3의 방법으로 제조된 양극 활물질의 방전 용량, 방전 전압 특성을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<43> 【표 1】

	Ni계/Mn계[중량%]	방전 용량[mAh/g]	방전 전압 특성[18mA/g 기준, V]	비고
실시예 2	8/2	179	3.881	우수
실시예 3	7/3	172	3.889	우수
비교예 2	8/2	169	3.792	불량
비교예 3	7/3	172	3.839	불량

<44> 표 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 2-3의 활물질을 이용한 전지가 비교예 2-3의 활물질을 이용한 전지보다 방전 용량이 우수하며, 방전 전압 특성은 매우 우수함을 알 수 있다.

<45> 또한, 실시예 1, 3 및 비교예 1, 3의 활물질을 이용한 전지의 초기 충방전 특성을 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다. 도 1 및 도 2에 나타낸 것과 같이, 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 9/1로 혼합한 실시예 1과 비교예 1의 경우는 방전 용량 차이가 거의 없으나, 그 비율이 7/3인 실시예 3과 비교예 3의 경우에는 실시예 3이 비교예 3보다 용량이 매우 우수하였다. 이는 망간계 산화물과 니켈계 산화물을 단순 혼합한 비교예 3의 경우, 용량이 낮은 망간계 산화물의 양이 증가됨에 따라 전체 용량이 감소한 것으로 생각된다. 즉, 비교예 3은 두 물질을 단순 혼합함에 따라, 물질 각각의 특성이

그대로 나타나는 것이다. 이에 반하여, 저온 열처리를 실시한 실시예3의 경우는 니켈계

산화물 특성과의 혼합 특성이 나타남에 따른 것으로 여겨진다.

【발명의 효과】

<46> 본 발명의 제조 방법은 충방전 특성, 열적 안정성이 우수하고, 용량이 높으며 저렴한 양극 활물질을 제조할 수 있다. 본 발명으로 제조된 양극 활물질로 리튬 이온 이차전지 제조시 기존 대비 율별에서의 충방전 특성이 약 3% 정도 향상됨을 확인할 수 있었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 리튬 니켈 산화물에 대한 리튬 망간계 산화물의 중량 비율이 1 미만이 되도록 혼합하는 공정;
 상기 혼합물에 결착제를 첨가하는 공정;
 얻어진 생성물을 저온 열처리하는
 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 코발트계 산화물은 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (M은 전이 금속, $0 < x < 1.3$, $0 \leq z \leq 0.5$, $y + z < 1$)인 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 망간계 산화물은 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1.3$)인 제조 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물과 리튬 망간계 산화물의 혼합 비율은 90 내지 60 : 10 내지 40 중량%인 제조 방법.

【청구항 5】

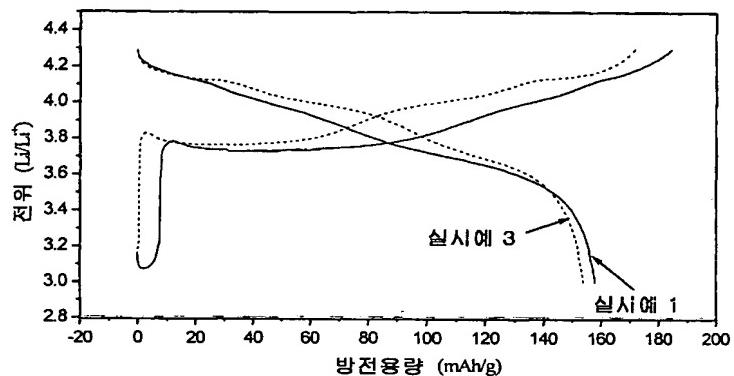
제 1 항에 있어서, 상기 열처리 온도는 200 내지 500°C인 제조 방법.

1020000006854

2000/12/

【도면】

【도 1】



【도 2】

